

酸化物誘電体単結晶育成における光学的高品質化に関する研究

著者	宮澤 信太郎
号	390
発行年	1978
URL	http://hdl.handle.net/10097/11339

氏 名	宮 澤 信 太 郎
授 与 学 位	工 学 博 士
学位授与年月日	昭和 53 年 6 月 7 日
学位授与の根拠法規	学位規則第 5 条第 2 項
最 終 学 歴	昭和 43 年 3 月 早稲田大学大学院理工学研究科金属工学専攻修了
学 位 論 文 題 目	酸化物誘電体単結晶育成における光学的高品質化に関する研究
論 文 審 査 委 員	東北大学教授 和田 正信 東北大学教授 吉田 重知 東北大学教授 高橋 正 東北大学教授 柴田 幸男 東北大学教授 池田 拓郎

論 文 内 容 要 旨

本論文は、溶融引上げ法で育成された光応用誘電体酸化物単結晶にみられる、各種欠陥と育成条件との相関を系統的に整理し、光学的に高品質な単結晶育成に関して研究した成果をまとめたものである。本文 9 章、謝辞、発表論文、から構成されている。

以下、各章での内容について記す。

第 1 章 まえがき

レーザの発達により、通信・情報処理の分野でレーザ光の応用が盛んである。そして、レーザ光を変調・偏向する能動素子用結晶として酸化物誘電体単結晶が注目をあつめてきた。

光エレクトロニクス分野で使われる酸化物誘電体結晶に関する研究は、二つの流れに大別できる。一つは、より特性のすぐれた新しい結晶材料の探索と単結晶化である。他の一つは、実用的観点から要求される。光学的に均一でしかも大形の単結晶育成と処理方法の確立である。結晶材料探索の流れは、そのまゝ強誘電体の研究の歴史でもあり、電気光学結晶や非線型光学結晶などの育成、特性把握、応用に関心が向けられた。その結果、結晶構造に起因する特性限界が示され、探索原理がほぼ確立された。一方、均質大形化育成が実用上望まれてきたが、個々の単結晶育成に関しては取扱かれたものの、統合的研究は充分ではない。

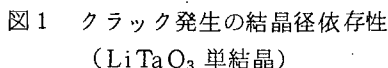
上記の背景をもとに、本研究では、溶融引上げ法で育成した種々の酸化物誘電体単結晶にみられる欠陥、不均一性と育成パラメータとの相関を系統的に整理する。そして、高品質化育成を図る育成技術の把握、確立、育成機構の解明を行った結果についてまとめた。

本研究で採用した、高周波誘導加熱式溶融引上げ法の特徴を述べ、育成パラメータを明記した。そして、単結晶育成の過程を説明し、高品質化育成のための検討段階を明確にし、本研究のフローチャートを具体的に示した。本章を本論文の導入部とした。

既知の相平衡図で明らかでなかった新種単結晶 $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$, $3\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{MoO}_3$ の発見過程を述べた。育成の試行とともに結晶化の過程を相図上で考察し、かつ化学分析の結果と合わせ、これらが単結晶相が安定に存在する事を明らかにした。良質単結晶の育成には、相図上での晶出過程の考察が重要であることを示した。

育成結晶内でみられた巨視的欠陥としてクラック、気泡の介在を抜かい、融液内対流による固液界面形状と欠陥成因との相関を、引上げ育成機構の立場から明らかにした。

気泡介在は、融液の吸収ガスが固液界面に放出され、その拡散速度と結晶化速度との相対値で生ずる。特に、低融点の $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$, TeO_2 の育成で、気泡介在と結晶回転との相関を明らかにした。図2は、結晶径と結晶回転数による気泡介在の有無を示す。 TeO_2 においても結晶径を一定としたとき、結晶回転の増加により気泡は無くなり、このとき固液界面形状が凸状か



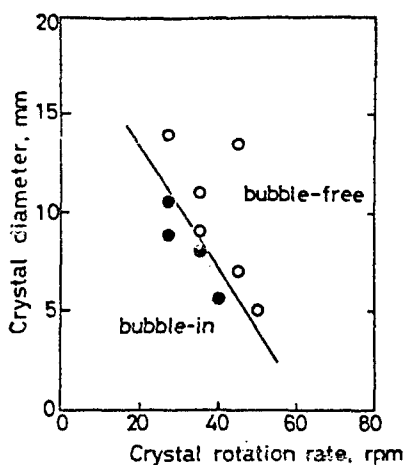


図2 育成条件による気泡介在
($\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ 単結晶)

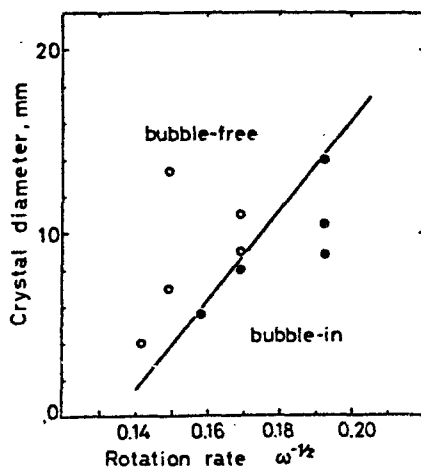


図3 結晶径と結晶回転数の関係
(式4-1による)

ら凹状に変化することを見出した。

結晶回転は融液内対流と結びつけられることから、対流観察のシミュレーション実験を行った。その結果、低速回転では自然対流が、高速回転では強制対流が、各々支配的となることが示された。自然対流はGrashof数 Gr 、強制対流はReynolds数 Re 、で与えられ、融液粘性で規格化すると

$$Gr = Re^2$$

$$\therefore d_c = [4 g \alpha \Delta T R^3 \pi^{-2}]^{1/4} \cdot \omega^{-1/2} \quad (4-1)$$

を得る。これは自然対流と強制対流が平衡となる結晶径 d_c と回転数 ω との関係を与える。図2の結果を $d_c - \omega^{-1/2}$ でプロットすると図3となる。

この結果から、気泡介在は強制対流が生ずるような結晶径と結晶回転数でもって除去できることがわかった。このことは TeO_2 単結晶でも確認された。自然対流では固液界面形状は凸状を示し、強制対流では凹状になり、この変化に応じて気泡介在が無くなることを示した。フラット界面になる結晶回転を選ぶことが巨視的欠陥を無くす、と結論された。

第5章 不純物添加によって生ずる巨視的欠陥とその制御

不純物元素を添加したときに生ずる欠陥について、Rh添加 LiNbO_3 について検討した。欠陥として、①成長セル、②偏析core、の2つを主に扱った。成長セルは G/R による組成的過冷却より説明できた。偏析coreは、これ迄のfacet形成では説明できず、固液界面形状の観察から新しい機構を提唱した。フラット界面でcoreは消失した。

第6章 音響光学結晶 TeO_2 の高品質化

TeO_2 単結晶の高品質化における問題点として、①気泡、②原料粉末、③構造欠陥である

lineage 発生，であった。気泡介在については第 4 章で扱った。原料粉末は，市販原料の中には Paratellurite TeO_2 でないものも多く，また X 線による同定で TeO_2 であっても良質単結晶は再現性よく得られなかった。そこで，5 N 純度の金属 Te を HNO_3 で酸化して TeO_2 粉末を製造した。この原料を用いて，光学的に良質かつ大形の単結晶育成に成功した。

TeO_2 特有の構造欠陥 lineage の発生がみられた。c 軸引上げでは，引上げ軸に平行な微細構造が生じ，結晶方位が僅か回転した結晶粒の集合体であった。この生因は結晶成長機構の異方性に起因する，との観点から， TeO_2 の針状単結晶を育成し，結晶形態を観察した。その結果，c 軸方向の成長は大きく， $\langle 110 \rangle$ 方向への成長が極めて小さく，平滑面となる事がわかった。この (110) 面を固液界面に一致させる， $\langle 110 \rangle$ 軸方向へ引上げ育成することにより，lineage の無い良質単結晶を得ることができた。

本章では，良質単結晶育成には引上軸の選択が重要である事を示した。

第 7 章 電気光学結晶 LiTaO_3 の高品質化

LiTaO_3 は，従来迄 $\text{Li}_2\text{O}/\text{Ta}_2\text{O}_5 = 50/50$ (モル比) が congruent 組成とされていた。本研究の目的の一つである LiTaO_3 の高品質化の為に，キュリー温度 T_c の組成依存性を詳しく調べた。その結果，congruent 組成は $\text{Li}_2\text{O}/\text{Ta}_2\text{O}_5 = 48.75/51.25$ 比である事を見出した。図 4 は種々の組成比から育成した単結晶と残留メルトの T_c を示すが， $\text{Ta}_2\text{O}_5 \approx 51.25 \text{ mol } \%$ で両者は一致している。

結晶育成中の融液温度変化が結晶中の屈折率変動に及ぼす影響を理論的，実験的に求めた。その結果， $d(\Delta n)/dT = 1.2 \sim 2.3 \times 10^{-5}/^\circ\text{C}$ の変化量となり，結晶全体で 10^{-5} 以下の屈折率変

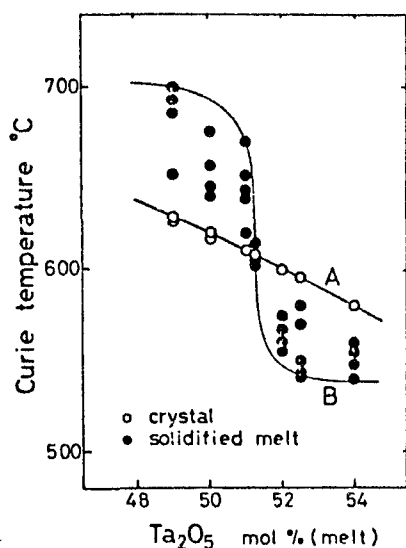


図 4 キュリー温度の組成依存性
(51.25 mol % Ta_2O_5 で A と B は一致)

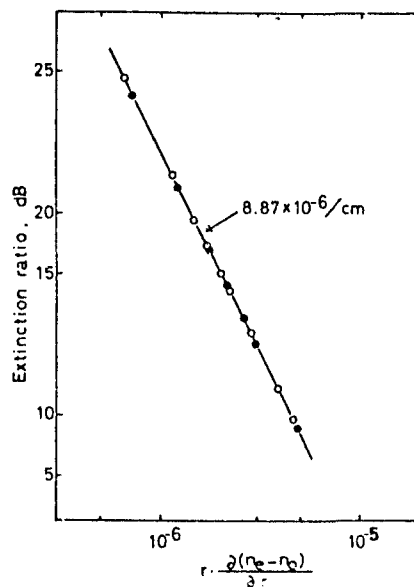


図 5 Congruent LiTaO_3 結晶中の
屈折率勾配 ($\lambda = 0.6328 \mu\text{m}$)

化に対して、融液温度制御は $\pm 0.3^{\circ}\text{C}$ 以下にする事が肝要であることを示した。

前述で決定した congruent 組成から単結晶の光学的品質を光学的消光比 (extinction ratio) の点から評価した。消光比は光ビーム半径 r の 2 乗に逆比例することを理論的に導き出し、また測定結果はほぼ理論値と一致した。これから結晶中の屈折率勾配を求めた所、図 5 に示すように、 $8.9 \times 10^{-6}/\text{cm}$ と極めて光学的均質がよいことが得られた。

消光比の測定において、ポーリング処理後に消光比が向上することを見出し、その原因を検討した。ポーリング前では光散乱が生じており、散乱中心が LiTaO_3 個有の極めて小さい強誘電性分域によることを指摘した。光学的品質評価にはポーリング処理が不可欠であることが示された。

第 8 章 Nd:LiTaO₃の育成とレーザ動作

前章までの研究成果をもとに、光学的高品質が最も望まれる固体レーザ結晶の育成を行った。結晶として Nd 添加 LiTaO_3 を育成した。蛍光スペクトルから発振波長 $1,082 \mu\text{m}$ である。ロダミン 6 G のダイ・レーザ ($\lambda = 5970 \text{ \AA}$) で縦励起 (パルス) した。as-grown 試料では、励起と同時に蛍光はみられたが、次第に break-down を生じ、光損傷が生じ、発振はしなかった。

第 7 章のポーリングによる光散乱中心を無くすることによりレーザ発振を確認した。図 6 に示すように、鏡の透過損 $-\ln(r_1, r_2)$ と発振しきい値の関係から、共振器内の損失は 2.45 % (dB) と、比較的小さい。

Nd:LiTaO₃ でレーザ発振確認は初めての結果で、本研究の成果の一つである。また、電気光学効果を具備させた、モノリシック光 IC 素子、更には光トランジスタなどの機能素子が期待できる。

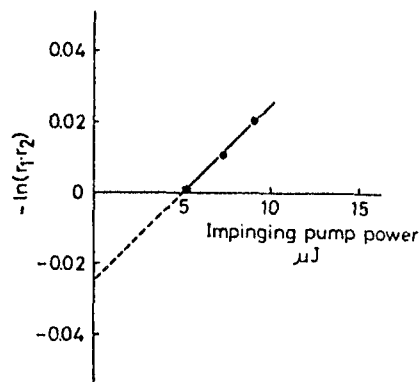


図 6 鏡の透過損とパルス発振しきい値の関係
(Nd:LiTaO₃ 結晶)

第 9 章 結 論

本研究で得られた成果を要約し述べる。具体的には、i) 融液内対流と固液界面形状との相関を明らかにし、この引上げ育成機構をもとにクラック、気泡介在を折制した、ii) TeO_2 単結晶の高品質大形育成に成功した、iii) LiTaO_3 の congruent 組成を決定し、その光学的高品質性を実証した。iv) 強誘電体結晶の品質評価にはポーリングが不可欠であることを示した、v) Nd:LiTaO₃ で初めてレーザ発振を得た、等である。また、これらを通して、高品質化育成の為の育成パラメータを整理した。

審 査 結 果 の 要 旨

レーザ技術の展開に伴い、通信、情報処理、計測などの分野でその応用の研究が進められている。このためレーザ光の変復調、偏向用の単結晶の育成に多くの関心が寄せられてきた。

そこで著者は、酸化物誘電体の単結晶の育成条件を根本的に検討し、その高品質化のための育成条件を系統的に詳細に研究してきた。本論文はこれらの研究成果をまとめたもので、全文9章よりなる。

第1章は序論である。第2章では溶融引上げ法の特徴、良質の単結晶の育成に際して材料的に考慮すべきことなどを明らかにし、本研究の展開の手順を示している。

第3章では、新しい化合物の結晶 $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ と $3\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{MoO}_3$ を相図の検討から見だし、この相図の検討が光学結晶の育成に重要であることを明らかにしている。

第4章では、クラック及び気泡介在の巨視的欠陥の成因について考察している。クラックの発生を防ぐのには、原料の純度の向上、局所的なひずみの入らないようにすること、融点ではぼ定まる引上げ速度で固液界面が凹状にならないような結晶回転数とすることなどが必要であること、一方、気泡の除去にはシミュレーションの実験をもとにして検討し、結晶回転数を上げ、遠心力による強制対流を生じさせるのがよいことを明らかにしている。これらは重要な知見である。

第5章では LiNbO_3 に Rh を添加した単結晶を育成し、Rh を一様に分布させるのには引上げ速度、温度勾配、結晶回転数に適切な組合せがあることを明らかにしている。

第6章では、音響光学結晶 TeO_2 の高品質化には、原料の選択、育成炉内の温度勾配を小さくして熱的ひずみをへらすこと、引上軸の選択を適当にして光学的不均一性をへらすことなどが重要であることを示している。

第7章では、電気光学結晶 LiTaO_3 の高品質化について論じている。まず congruent 組成を明らかにし、その融液から育成した単結晶の光学的品質を光学的消光比の点から評価し、as-grown の単結晶では光散乱中心は強誘電性分域が主であることなどを示している。これらはいずれも興味ある知見である。

第8章では Nd を加えた LiTaO_3 単結晶の育成とそのレーザ発振について論述し、これはレーザ発振と光制御が同じ結晶板で行えるので光 IC としても有用であることを示している。

第9章は結論である。

以上要するに本論文は、大形で高品質の酸化物誘電体の単結晶を育成するという観点から、育成因子、育成条件、各種欠陥の成因及びその除去法について系統的に詳細に検討したもので、多くの興味ある知見を加え、物性工学ならびに電子工学に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。